

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR
JULIEN LANG

L'EFFET DES DÉFORMATIONS PLASTIQUES SÉVÈRES SUR LES PROPRIÉTÉS
D'HYDRURATION DU MAGNÉSIUM

NOVEMBRE 2010

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Résumé

Le travail de recherche effectué durant mon projet de maîtrise en physique à l'Université du Québec à Trois-Rivières dans les laboratoires de l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène était de comparer l'effet du laminage à froid de la poudre de MgH_2 avec celui du broyage mécanique. Nous avons étudié cette nouvelle technique en utilisant un laminoir vertical conçu spécialement pour laminier de la poudre. Nous avons laminé la poudre de MgH_2 5, 25, 50 et 100 fois. La comparaison de la morphologie de la poudre de MgH_2 telle que reçue du manufacturier et broyée mécaniquement pendant 30 minutes avec celle de la poudre laminée a été faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Nous avons par la suite mesuré les propriétés de sorption d'hydrogène grâce à un appareil PCT de type Sievert. Nous avons aussi déterminé la structure cristalline par diffraction de rayons X. À partir de ces résultats, nous avons constaté que le nombre optimal de laminages est de cinq et a les caractéristiques d'absorption/désorption d'hydrogène similaires à un broyage mécanique de 30 minutes. Nous avons aussi utilisé les courbes de cinétiques d'absorption et de désorption d'hydrogène pour calculer l'étape limitative dans les réactions de sorption des échantillons laminés. Comme cinq laminages se font en environ 10 secondes, on voit que le laminage à froid est une technique plus intéressante industriellement que le broyage mécanique à cause de l'important gain en temps et en énergie.

Julien Lang

Étudiant

Jacques Huot

Directeur de recherche

Remerciements

Je désire sincèrement remercier tous les gens ayant participé, de près comme de loin, à la réalisation de ce projet de maîtrise. Tout particulièrement, je remercie Dr. Prof. Jacques Huot, mon superviseur de recherche ainsi que tous les membres de son groupe de recherche durant mes années à la maîtrise. Je désire aussi remercier tous les membres et le personnel de l'IRH, particulièrement Mme Lucie Bellemare, Mme Marie-Ève Marchand-Lamarche et M Gilles St-Arnaud.

Je remercie également ma famille et mes amis pour leur support durant les années de ma maîtrise.

Je remercie aussi Hydro-Québec, le Conseil de recherches en science naturelles et en ingénierie du Canada et au réseau H₂CAN pour le financement de ce projet.

Table des matières

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1.....	2
CHAPITRE 2.....	4
2.1 Le stockage de l'hydrogène	4
2.2 Les déformations plastiques.....	7
CHAPITRE 3.....	8
3.1 Méthodes de synthèse	8
3.2 Méthodes de caractérisation	9
3.3 Résultats principaux	16
3.2.1 Morphologie et cristallographie	16
3.2.2 Cinétiques d'absorption et désorption d'hydrogène	20
3.2.3 Étapes limitatives des réactions de sorption.....	22
CHAPITRE 4.....	25
4.1 Résumé de l'article.....	25
4.2 L'article.....	26
CONCLUSION	32
LISTE DE RÉFÉRENCES	33

APPENDICES.....	34
APPENDICE A : LE PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE PILE À COMBUSTIBLE[22]	35
APPENDICE B : INDICES DE MILLER POUR UNE STRUCTURE CUBIQUE.....	36
APPENDICE C : LA LOI DE BRAGG	37
APPENDICE D : LES 14 RÉSEAUX DE BRAVAIS	38

Liste des figures

Figure 1 – Différence entre adsorption et absorption	5
Figure 2 - Schéma de la tuyauterie d'un appareil PCT de type Sievert.	12
Figure 3 – Courbe PCT de l'alliage Mg_6Pd présentant les 3 plateaux d'absorption des équations (a) (b) et (c).	14
Figure 4 - Courbe générale de type Van't Hoff. À gauche, des courbes PCT faites à différentes températures et à droite, le graphique de la pression de plateau en fonction de la température de l'expérience.	15
Figure 5 – Images captées par microscopie électronique. En haut, le MgH_2 tel que reçu du manufacturier, au centre, le MgH_2 laminé 5 fois et en bas, le MgH_2 broyé mécaniquement pendant 30 minutes.	17
Figure 6 - Diffractogramme X présentant en haut, le MgH_2 broyé mécaniquement pendant 30 minutes (BM30m), au centre, le MgH_2 laminé 5 fois (CR5X) et en bas, le MgH_2 tel que reçu du manufacturier.	18
Figure 7 – Diffractogrammes X des échantillons d'hydrure de magnésium laminés 25, 50 et 100 fois.	20
Figure 8 - Comparaison des courbes d'absorptions et de désorptions entre le MgH_2 tel que reçu, celui laminé 5 fois et celui broyé mécaniquement pendant 30 minutes.	21
Figure 9 – Courbes d'absorption et de désorption pour le MgH_2 laminé 25, 50 et 100 fois.	21
Figure 10 – Graphique des équations représentant l'étape limitative de l'absorption (à gauche) et de la désorption (à droite) d'hydrogène	22

Liste des tableaux

Tableau 1 : Comparaison de la taille des cristallites et de la microdéformation dans les échantillons tels que reçus, broyé mécaniquement pendant 30 minutes (BM30m) et laminé 5 fois (CR5X).....	19
Tableau 2 : Équations utilisées pour la détermination de l'étape limitative des réactions de sorptions ainsi qu'une brève description du phénomène associé aux équations [21]..	24

Introduction

Ce mémoire est composé de deux parties. La première partie consiste en une introduction aux notions théoriques nécessaires à la compréhension de ce projet. La deuxième partie du mémoire est réservée à la présentation de l'article écrit durant mon projet de maîtrise.

Durant ce projet, nous avons étudié l'effet d'une déformation plastique sévère sur l'hydruire de magnésium dans le but d'en améliorer les cinétiques de sorption d'hydrogène. La technique de déformation utilisée fut le laminage à froid. Nous avons mis à l'épreuve cette technique en la comparant avec le broyage mécanique, méthode bien documentée, mais très dispendieuse énergétiquement et prenant beaucoup de temps. Nous avons fait des études de cinétiques d'absorption et de désorption d'hydrogène et de diffraction de rayons X en fonction du nombre de laminages. Nous avons laminé des échantillons 5, 25, 50, et 100 fois. Nous avons procédé à une étude morphologique des échantillons en fonction du nombre de laminages en faisant de l'imagerie par balayage électronique au centre de recherche en pâtes et papier de l'Université du Québec à Trois-Rivières.

À la suite de tests d'absorption d'hydrogène, nous avons déterminé que cinq laminages est le nombre optimal pour les applications de stockage d'hydrogène. En effet, si le laminage se poursuit, l'échantillon s'oxyde proportionnellement au nombre de laminages et perd de sa capacité de stockage. Une fois les conditions optimales déterminées, nous avons utilisé les courbes de cinétiques d'absorption et de désorption d'hydrogène pour calculer l'étape limitative pour chaque réaction de sorption.

Chapitre 1

L'hydrogène

L'hydrogène est l'élément le plus commun de l'univers, représentant approximativement 75 % de sa masse. Dans le cadre de ce mémoire, nous nous intéressons à l'hydrogène en tant que vecteur énergétique. Dans la majorité des cas, pour les applications à caractères énergétiques, l'hydrogène est combiné avec l'oxygène afin de produire une réaction de combustion. En utilisant les bonnes conditions, la réaction (1)



se produit et une énergie de 286 kJ/mol est libérée[1]. L'intérêt est d'exploiter cette réaction pour produire de l'énergie propre, remplaçant ainsi les carburants classiques, tels les combustibles fossiles qui relâchent du dioxyde de carbone dans l'environnement. Par exemple, dans un moteur à combustion interne, en remplacement du pétrole on peut utiliser l'hydrogène. En injectant directement l'hydrogène et l'oxygène dans le moteur, seulement de la vapeur d'eau ressort du tuyau d'échappement avec une très petite quantité d'oxyde et de dioxyde d'azote. Au lieu d'un moteur à combustion interne, il est possible d'utiliser une pile à combustible de types dihydrogène-dioxygène. Dans ces piles, l'hydrogène est inséré à l'anode et l'oxygène, à la cathode. À l'aide d'un catalyseur à l'anode, les molécules de H_2 libèrent leurs électrons et sont séparées en ions H^+ . Une membrane perméable aux protons laisse ceux-ci passer à travers la pile et les électrons sont forcés de passer dans un circuit électrique vers la cathode. Le passage des électrons produit un courant électrique qui peut alimenter un moteur électrique par exemple (voir Appendice A). À la cathode, les protons rencontrent les électrons et l'oxygène et se recombinent, produisant de l'eau et de la chaleur. Ce type de dispositif est très intéressant puisqu'il permet de produire de l'électricité en n'engendrant que de l'eau comme produit final. Le problème majeur de ces piles à combustible est que les catalyseurs connus pour l'instant sont dispendieux. C'est le cas, par exemple, du platine qui est la base de plusieurs de ces catalyseurs et qui peut coûter jusqu'à 1500 \$ pour la quantité demandée dans une pile à combustible de 100 kW¹.

¹ Calculé en utilisant la cible du « Department of Energy » de 0.2 g Pt/kW et le prix du Pt le 2010-10-14.

L'hydrogène comporte toutefois quelques problèmes pratiques. Par exemple, il est très facilement inflammable dans l'air. Une concentration volumique de 4 à 74 % dans un mélange avec l'air s'enflammera spontanément à température de 773 K. Un tel mélange peut aussi s'enflammer à partir de sources électriques (électricité statique), mécaniques (friction), thermiques (flamme), ou encore de sources chimiques. L'énergie nécessaire pour enflammer le mélange dépend de la concentration volumique, mais elle peut être très petite, de l'ordre de quelques micros Joule seulement[2]. Une fois enflammé, l'hydrogène produit une flamme qui irradie principalement dans l'ultraviolet ce qui la rend difficilement détectable sans équipement spécialisé et presque invisible à l'œil nu. À cause de ces divers risques, il est important de stocker efficacement et sécuritairement l'hydrogène afin de pouvoir l'utiliser comme vecteur énergétique[3].

Chapitre 2

2.1 Le stockage de l'hydrogène

L'hydrogène est stockable de plusieurs façons. Sous sa phase gazeuse, il est stockable dans des cylindres à haute pression et sous sa phase liquide, dans des réservoirs cryogéniques. Il est aussi possible de le stocker via des matériaux adsorbants ou absorbants. Dans cette section, nous examinerons en plus de détails ces différentes façons de stocker l'hydrogène ainsi que leurs avantages et inconvénients.

Le stockage dans des cylindres à haute pression est une méthode simple et bien connue. C'est un moyen de stockage sécuritaire pour plusieurs applications, mais qui peut représenter des dangers d'explosions dans les applications mobiles ou lorsque les cylindres sont soumis à de hautes températures. En effet, puisque la pression à l'intérieur du cylindre varie avec la température, une collision ne fissurant pas le cylindre peut tout de même le faire exploser à cause d'une augmentation de pression si un incendie se produit.

Le stockage sous forme liquide est, en principe, une excellente façon de stocker l'hydrogène sans avoir à modifier les infrastructures déjà en place puisque les carburants utilisés de nos jours sont principalement sous forme liquide. Le problème majeur avec cette méthode est la température de liquéfaction de l'hydrogène. Se situant à 20.28 K[4], une telle température présente de sérieux problèmes pratiques. La liquéfaction de l'hydrogène demande beaucoup d'énergie et une fois liquéfié, l'hydrogène doit être stocké, ce qui demande des réservoirs capables d'isoler l'hydrogène liquide de la chaleur extérieure et donc, extrêmement bien isolés. De plus, la faible densité de l'hydrogène liquide qui est 71 g/L implique que les réservoirs doivent être relativement volumineux pour les applications mobiles nécessitant quelques kilos d'hydrogène[5]. Puisque l'hydrogène liquide s'évapore facilement, la ventilation du réservoir est nécessaire pour éviter les surpressions d'hydrogène gazeux. Les pertes quotidiennes associées à l'évaporation représentent typiquement 1 % de l'hydrogène compris dans le réservoir[5].

Le stockage de l'hydrogène par adsorption est le phénomène où l'hydrogène moléculaire forme une liaison faible de type Van der Waals avec la surface de l'adsorbant. Comme ce

lien est faible, ce phénomène est surtout important aux températures cryogéniques. Ce type de stockage comporte souvent des capacités gravimétriques faibles et implique un grand réservoir à basse température.

Il est aussi possible de stocker l'hydrogène dans les hydrures métalliques. Ceux-ci sont des matériaux absorbants où un lien chimique lie l'hydrogène atomique aux atomes du métal. La figure 1 représente visuellement la différence entre l'adsorption et l'absorption.

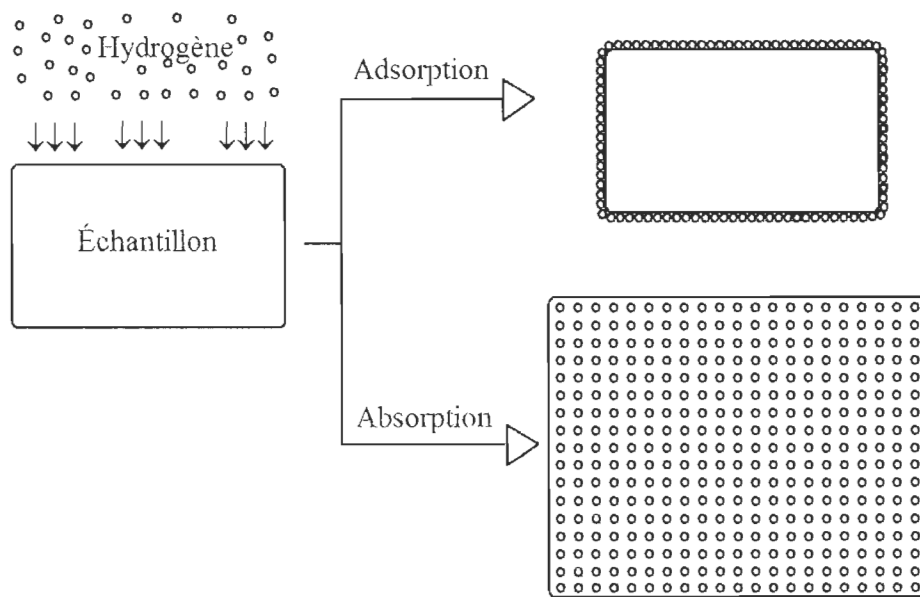
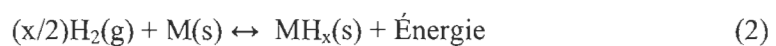


Figure 1 – Différence entre adsorption et absorption

Plus simplement dits, les hydrures métalliques sont des métaux agissant comme une sorte d'éponge à hydrogène. Dans un hydrure métallique, l'hydrogène entre, dans un premier temps, en solution solide dans la maille métallique. Ensuite, sous certaines conditions de températures et pression propres à chaque composé, l'hydrogène forme un lien chimique avec les atomes du métal. La réaction d'absorption d'hydrogène peut se représenter comme la réaction (2).



Ici, M est un métal (soit un élément pur ou un alliage) et MH_x est l'hydruire métallique de la réaction. La réaction d'absorption est un phénomène exothermique faisant ainsi en sorte que la réaction inverse (désorption) est endothermique.

Plusieurs éléments purs forment des hydrures de stabilité variable. Ils ont aussi différentes capacités d'absorption qui sont calculées en pourcentage poids d'hydrogène dans le métal. Le métal ayant la meilleure capacité théorique d'absorption d'hydrogène est le béryllium (Be). Son hydruire, le BeH_2 a une capacité d'absorption théorique de 18,2 % poids. Le béryllium comporte toutefois plusieurs désavantages. Il n'est pas très abondant, ne comptant que pour 0.0001 % de la masse de la croûte terrestre. Il est aussi cancérigène et classé avec les éléments les plus toxiques du tableau périodique[6]. Heureusement, nous connaissons d'excellents absorbants non toxiques et abondants. L'un de ceux-ci est le magnésium (Mg). Le magnésium est trouvé en abondance sur la Terre, représentant approximativement 2 % de sa masse[7]. Il est le 8e élément le plus abondant sur la Terre et le 9e atome le plus abondant de l'univers[8]. Cette abondance fait en sorte que le Mg n'est pas un élément rare et il n'est pas très dispendieux. De plus, son hydruire, le MgH_2 , a une capacité théorique d'un peu plus de 7,6 % poids d'hydrogène. Ces avantages le rendent très attrayant pour les applications à but énergétique, notamment pour le stockage de l'hydrogène.

Un des problèmes rencontrés avec le Mg est que son activation, soit sa première hydrogénation vers sa phase MgH_2 , est très coûteuse énergétiquement. Il est presque impossible de prendre un morceau de Mg non préparé et de l'activer même sous une pression de 3.2 MPa d'hydrogène et une température de 673 K[9]. Il a aussi été montré que même une couche mince de 30 μm de Mg produite par dépôt chimique en phase vapeur et exposée à l'air peut prendre jusqu'à 10 h avant d'être complètement activée[10]. Pour réduire ce temps d'activation et accélérer les cinétiques de sorption d'hydrogène, nous avons décidé de traiter le magnésium par des méthodes de déformation plastique sévère.

2.2 Les déformations plastiques

Une déformation plastique est définie comme un changement irréversible à la structure cristalline d'un matériau. Le traitement des matériaux par les méthodes de déformation plastique est employé principalement pour changer les propriétés mécaniques. On parle de déformations plastiques sévères ou hyper-déformations lorsque la déformation du matériau est très grande. Les déformations plastiques sévères sont classiquement utilisées pour le durcissement des matériaux. Dans cette étude, nous utilisons les méthodes de déformations plastiques dans le but d'accélérer les réactions chimiques au sein des matériaux. L'idée est que les défauts de la structure cristalline produits par les déformations agissent comme sites de nucléation nécessaires au déclenchement de la réaction d'hydruration/déshydruration.

Chapitre 3

3.1 Méthodes de synthèse

Le projet présenté dans ce mémoire consiste à étudier l'effet du laminage à froid sur de la poudre de MgH_2 et de comparer cet effet au broyage mécanique. À notre connaissance, cette méthode n'a jamais été utilisée auparavant dans un tel but et est une nouveauté en ce qui regarde le traitement du MgH_2 .

La façon mécanique la plus utilisée pour améliorer les propriétés de sorption d'hydrogène des échantillons est par broyage mécanique. Pour se faire, l'échantillon est placé à l'intérieur d'un creuset avec plusieurs billes d'acier inoxydable. Ce creuset est ensuite placé dans un broyeur mécanique qui l'agite causant ainsi des collisions très énergétiques des billes entre elles et des billes sur la paroi. Lors d'une collision les grains de poudre entre les billes ou entre une bille et la paroi vont être fracturés et/ou faire une soudure à froid avec un grain de poudre adjacent. C'est la répétition de ces fractures/soudures à froid qui produit une structure nanocristalline et qui peut aussi permettre la synthèse d'alliages. Cette méthode comporte toutefois quelques désavantages. Le broyage mécanique requiert souvent des temps de broyages excessivement longs et la majorité de l'énergie demandée par un broyage est utilisée pour faire bouger le creuset et les billes qui sont normalement beaucoup plus lourds que l'échantillon broyé. La méthode implique donc de grandes dépenses énergétiques.

Le laminage à froid consiste à placer l'échantillon entre deux plaques d'acier et d'insérer ces plaques entre les deux rouleaux d'un laminoir. La rotation des rouleaux fait avancer l'échantillon tout en lui faisant subir une forte compression. C'est cette compression qui, analogiquement au broyage mécanique, fait subir des fractures et des soudures à froid aux grains de poudre. Une fois la poudre passée entre les rouleaux, l'échantillon est collecté, remplacé entre les plaques et réinséré entre les rouleaux. Cette méthode utilise un minimum d'énergie car la rotation des rouleaux est la seule partie mobile du procédé. Puisque l'échantillon laminé est sous forme de poudre, notre laminoir fut modifié pour que les plaques d'acier puissent être insérées à la verticale. De cette façon, le laminage de la poudre est plus facile et les pertes de poudre sont éliminées puisque la poudre tombe par

gravité dans un bac récupérateur.

3.2 Méthodes de caractérisation

Pour comparer l'effet du laminage des échantillons de MgH_2 avec celui du broyage mécanique, nous avons soumis les échantillons à plusieurs mesures de caractérisation afin de connaître la structure cristalline, les caractéristiques de sorption d'hydrogène, l'énergie de formation de ces réactions et la morphologie. Ces mesures sont celles de la diffraction par rayons X, de la cinétique d'absorption et de désorption d'hydrogène, de la calorimétrie par balayage différentiel ainsi que des analyses par microscopie électronique.

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de longueur d'onde de 0.01 à 10 nanomètres. La source de ces photons est une cible métallique² qui est bombardée par des électrons éjectés d'un filament de tungstène chauffé par un courant électrique. En plus du rayonnement de freinage (Bremsstrahlung), la cible émet des photons X quasi monochromatiques caractéristiques de l'élément dont elle est constituée. Un monochromateur permet de sélectionner cette longueur d'onde caractéristique et de rejeter tout le reste du rayonnement. Ces photons sont par la suite collimatés dans la direction de l'échantillon.

Dans chaque structure cristalline, on peut définir des plans atomiques équidistants. Ces plans sont notés à l'aide de trois chiffres sous le format (hkl) nommé indices de Miller. La position du chiffre dans l'indice de Miller représente une des directions des vecteurs unitaires. Chaque chiffre prend des valeurs entières seulement et représente l'inverse de la longueur dans la direction du vecteur unitaire. Les indices de Miller indiquent la longueur et la direction entre les plans d'une même famille (voir Appendice B).

Lorsqu'un cristal est irradié par le faisceau de rayons X de longueur d'onde λ , il y a diffraction. Lorsque la différence de marche entre les rayons incidents et les rayons diffractés par les atomes est égale à un nombre entier de longueurs d'onde, il y a interférence constructive. Soit 2θ l'angle entre la direction des rayons incidents et celle

² Par exemple le cuivre, le cobalt ou le molybdène.

des rayons diffractés. Il y a interférence constructive lorsque la loi de Bragg est respectée.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3)$$

Dans cette équation, « n » représente l'ordre de diffraction (normalement 1), λ est la longueur d'onde de la source de rayons X³, θ est l'angle de réflexion et « d » représente l'espacement entre les plans de diffraction parallèle de la structure cristalline de l'échantillon[11].

L'équation dépendant de « d », les angles d'interférence constructive et destructive dépendent donc du réseau cristallin de l'échantillon (voir Appendice C). Un réseau cristallin est un regroupement d'une même structure cristalline, c'est-à-dire une distribution périodique d'atomes en trois dimensions. La structure peut être décrite par l'un des 230 groupes d'espace compris dans sept classes de géométries distinctes⁴ (voir Appendice D). Une suite pratiquement infinie d'une de ces 230 structures formera des plans de diffractions à certains angles précis. Le paramètre « d » de la formule de Bragg est donc rattaché à la distance entre deux plans parallèles diffractant au même angle.

Les diffractogrammes X nous donnent de l'information sur la structure cristalline des échantillons. Nous pouvons déterminer les paramètres de maille, les phases présentes et avec quelques calculs, le taux de déformation et la taille des cristallites[12]. Les paramètres de mailles représentent les dimensions de la maille élémentaire⁵.

Pour déterminer la taille des cristallites⁶ et la déformation des échantillons, nous avons utilisé la méthode de Pawley[13]. Cette méthode est supérieure aux méthodes conventionnelles de type Scherrer[14] ou Williamson-Hall[15]. La méthode de Pawley consiste à raffiner simultanément le profil de tous les pics de diffraction du patron. En ce sens, elle donne une meilleure estimation de la taille des cristallites et de la microdéformation que les méthodes traditionnelles.

³ Nous utilisons le cuivre. Il a une longueur d'onde de 1.54060 Å.

⁴ Cubique, hexagonal, tetragonal, rhombohedral, orthorhombique, monoclinique ou triclinique.

⁵ Pour une structure cubique simple, le paramètre de maille représente la longueur de l'arête du cube.

⁶ Une cristallite est la région homogène où la diffraction est cohérente. Ces cristallites peuvent être de l'ordre de quelques nanomètres jusqu'à quelques millimètres.

Nos échantillons sont souvent composés de plusieurs phases différentes. Par exemple, le MgH_2 commercial comporte une petite quantité de Mg. Le patron de diffraction présente alors les pics de Bragg de l'hydruure de magnésium ainsi que ceux du magnésium. Nous disons alors que notre échantillon comporte deux phases distinctes, la phase MgH_2 et la phase Mg. Pour indexer les différentes phases présentes dans notre échantillon, nous effectuons une recherche dans une base de données, le « *PDF⁷ Database* ».

Pour étudier la morphologie de nos échantillons, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage. Dans ce type de microscopie, un faisceau d'électrons est focalisé à la surface de l'échantillon. Les électrons du faisceau entrent en interactions inélastiques avec les électrons des atomes de la surface de l'échantillon. Les électrons du faisceau sont alors éjectés, on les nomme les électrons secondaires. Ce sont ces électrons qui sont détectés pour produire les images de microscopie. Ces électrons secondaires contiennent de l'information sur la topographie, la composition chimique et la conductivité électrique de l'échantillon et nous permettent d'obtenir des images d'échelle nanométrique[16].

Pour mesurer les effets du laminage sur les propriétés d'absorption et de désorption d'hydrogène du MgH_2 , nous utilisons un appareil PCT (pression-composition-température) de type Sievert. Cet appareil est un système de tuyauterie muni de valves, senseurs de pression et contrôleurs de température. La figure 2 montre un schéma de la tuyauterie d'un appareil PCT et de ses accessoires.

⁷ Powder Diffraction File

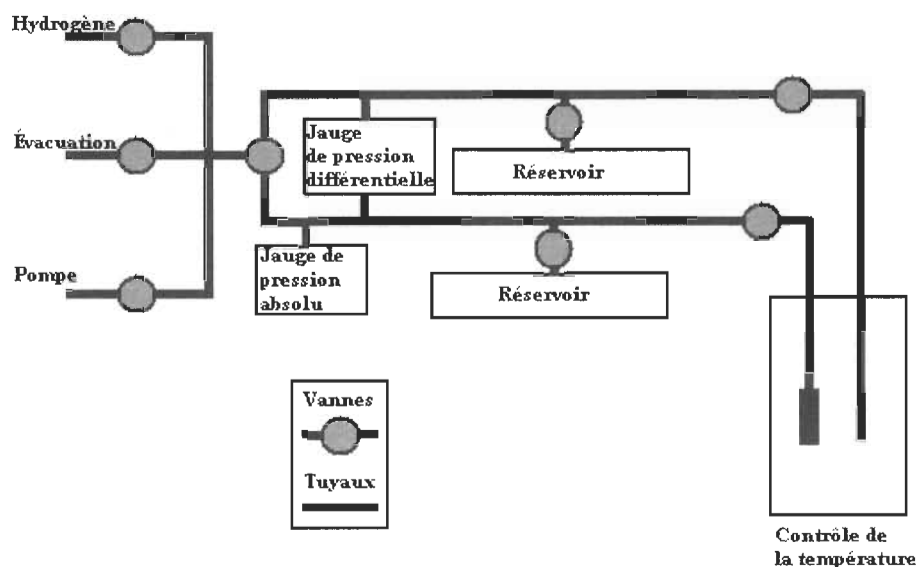


Figure 2 - Schéma de la tuyauterie d'un appareil PCT de type Sievert.

L'échantillon à mesurer est placé dans un porte-échantillon muni d'une valve manuelle qui est tenue fermée, protégeant ainsi l'échantillon de l'air puisque certains échantillons réagissent avec l'humidité ou l'oxygène. Ce remplissage se fait à l'intérieur d'une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Le porte-échantillon est ensuite retiré de la boîte à gants et placé dans un four ou un bain à circulation qui stabilise la température à celle de consigne. De l'hydrogène est inséré dans le système à une pression de consigne. Lors de l'absorption, la pression du système chute car l'hydrogène passe de la phase gazeuse à la phase « hydrure métallique ». La désorption produit l'effet contraire en relâchant l'hydrogène de l'hydrure métallique vers la phase gazeuse augmentant ainsi la pression du système. Cette différence de pression est mesurée par une jauge de pression et la valeur de la chute, ou montée, de la pression est utilisée pour calculer la quantité d'hydrogène absorbé ou désorbé par l'échantillon. Ce calcul se fait grâce à l'équation d'état de l'hydrogène.

Il existe deux types de mesures distinctes possibles avec un appareil PCT. Nous pouvons mesurer les cinétiques de sorptions d'hydrogène en enregistrant la pression du système en fonction du temps. Nous pouvons également évaluer les propriétés thermodynamiques en

mesurant, à température constante, la pression d'équilibre en fonction de la quantité d'hydrogène présente dans le métal. Ce dernier type de mesure est appelé PCT ou PCI⁸.

Les courbes de cinétiques de sorptions sont normalement présentées avec le pourcentage massique d'hydrogène en fonction du temps. Dans ce mémoire, nous normalisons la capacité d'hydrogène de nos échantillons en divisant la quantité absorbée par la capacité théorique de l'échantillon. Nous appelons cette capacité « α ». De cette façon, la quantité d'hydrogène absorbé se situe toujours entre 0 et 1, facilitant la comparaison des résultats et coordonnant les discussions du mémoire avec celles de l'article.

$$\alpha = \frac{\%H_{\text{mesuré}}}{\%H_{\text{théorique}}} \quad (5)$$

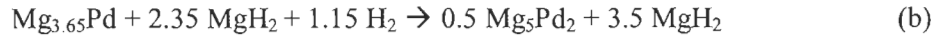
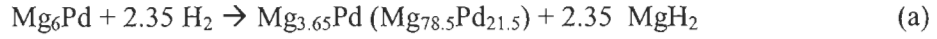
Les mesures PCT nous permettent de connaître la pression d'équilibre, appelée pression de plateau. Pour les réactions d'absorption et de désorption, la pression de plateau est directement liée à la stabilité de l'hydruure formé. En effet, à température constante, les plateaux de sorption à plus basse pression représentent des hydruures plus stables que ceux dont les plateaux sont à plus haute pression. Les pressions de plateau peuvent être modifiées en changeant la composition chimique ou métallurgique de l'absorbant.

La pression des plateaux de sorptions change en fonction de la température. Lorsque la température augmente, la pression des plateaux de sorption d'hydrogène s'accroît et vice versa. À une température « T », une absorption d'hydrogène se produit lorsque la pression appliquée sur un échantillon non-hydruré est supérieure à sa pression de plateau d'absorption. À l'inverse, une désorption s'effectue lorsque la pression appliquée sur un hydruure est inférieure à sa pression de plateau de désorption. En connaissant les pressions des plateaux d'un échantillon à une température donnée, nous pouvons déterminer les conditions nécessaires aux expériences de sorptions d'hydrogène.

Un système peut comporter plusieurs plateaux d'absorption et de désorption. Ces différents plateaux peuvent représenter différentes phases, ou réactions d'absorption. Par exemple dans le système Mg_6Pd , on observe trois plateaux distincts correspondants à

⁸ Pression-Composition-Température ou Pression-Composition-Isotherme.

trois réactions d'absorption distinctes. Les trois étapes d'absorptions sont représentées par les réactions chimiques (a) (b) et (c) respectivement[17-18].



La courbe PCT de ce système est présentée à la figure 3.

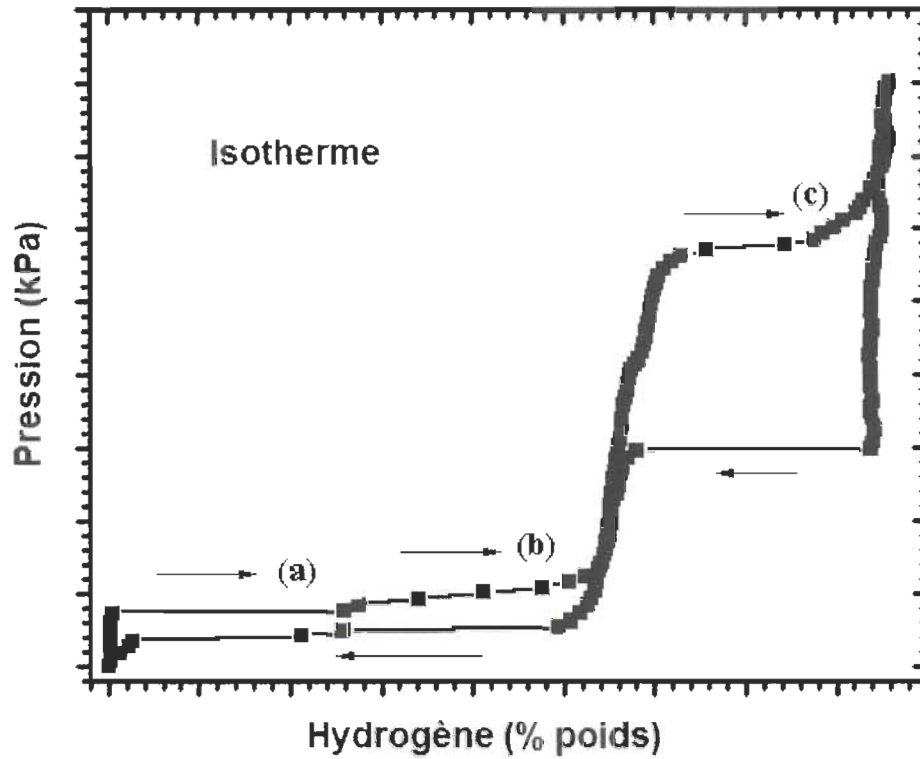


Figure 3 – Courbe PCT de l'alliage Mg_6Pd présentant les 3 plateaux d'absorption des équations (a) (b) et (c).

Sur cette courbe, nous pouvons distinguer en absorption et en désorption les trois plateaux correspondants aux réactions a, b, et c. La différence de pression entre un plateau d'absorption et son plateau de désorption respectif est appelée hystérésis et est proportionnelle au rapport des énergies libres des réactions d'absorption et de

désorption.[19]

Pour obtenir la chaleur de formation d'une réaction, nous pouvons faire plusieurs courbes PCT à différentes températures et procéder à une analyse Van't Hoff. Celle-ci relie le changement de température avec le changement de la pression d'équilibre d'une réaction. Pour en évaluer la chaleur de formation, nous faisons un graphique de la pression de plateau en fonction de la température à laquelle la courbe PCT a été mesurée. En mesurant plusieurs courbes PCT à différentes températures, nous obtenons plusieurs points sur le graphique Van't Hoff et pouvons retrouver la chaleur de formation de la réaction en prenant la pente de ce graphique[20]. La figure 4 représente ce procédé ainsi qu'une courbe de Van't Hoff générale.

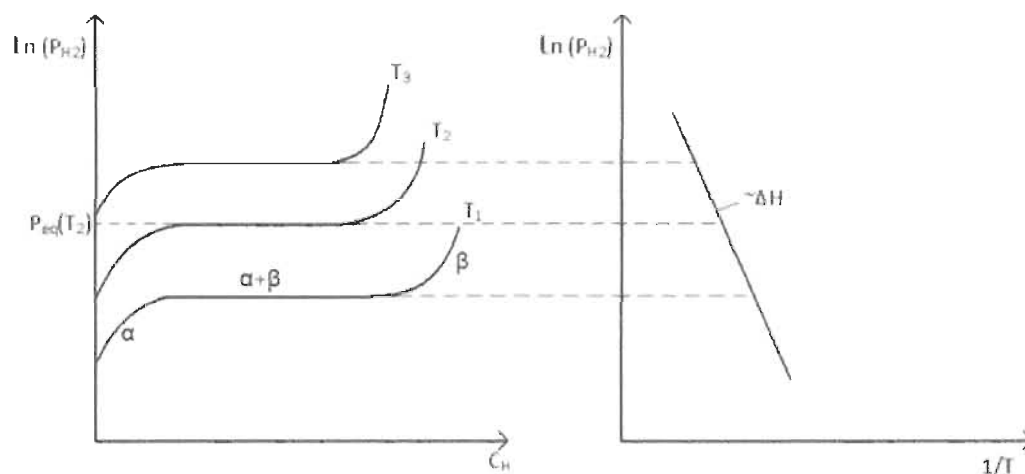


Figure 4 - Courbe générale de type Van't Hoff. À gauche, des courbes PCT faites à différentes températures et à droite, le graphique de la pression de plateau en fonction de la température de l'expérience.

3.3 Résultats principaux

Dans cette section, nous présentons les résultats principaux obtenus lors de la réalisation de ce projet recherche. À moins d'indication contraire, les résultats présentés sont des comparaisons entre le MgH_2 tel que reçu du manufacturier, broyé mécaniquement pendant 30 minutes ainsi que laminé 5 fois. Nous comparons la morphologie et la cristallographie dans la section 3.2.1, les propriétés de sorption d'hydrogène dans la section 3.2.2 et l'étape limitative des réactions de sorption dans la section 3.2.3.

3.2.1 Morphologie et cristallographie

Nous avons étudié la morphologie des échantillons à l'aide de la microscopie électronique. Les images des échantillons analysés sont présentées à la figure 5. La poudre de MgH_2 telle que reçue est constituée de grains allongés d'une largeur de l'ordre de $20\text{ }\mu\text{m}$ et une longueur de l'ordre de quelques centaines de micromètres. Le laminage et le broyage mécanique réduisent tous deux la taille des particules de la poudre telle que reçue. Cependant, on constate que, contrairement au broyage mécanique qui réduit les grains de MgH_2 en de petites sphères, le laminage compacte les grains ensemble formant une plaquette solide.

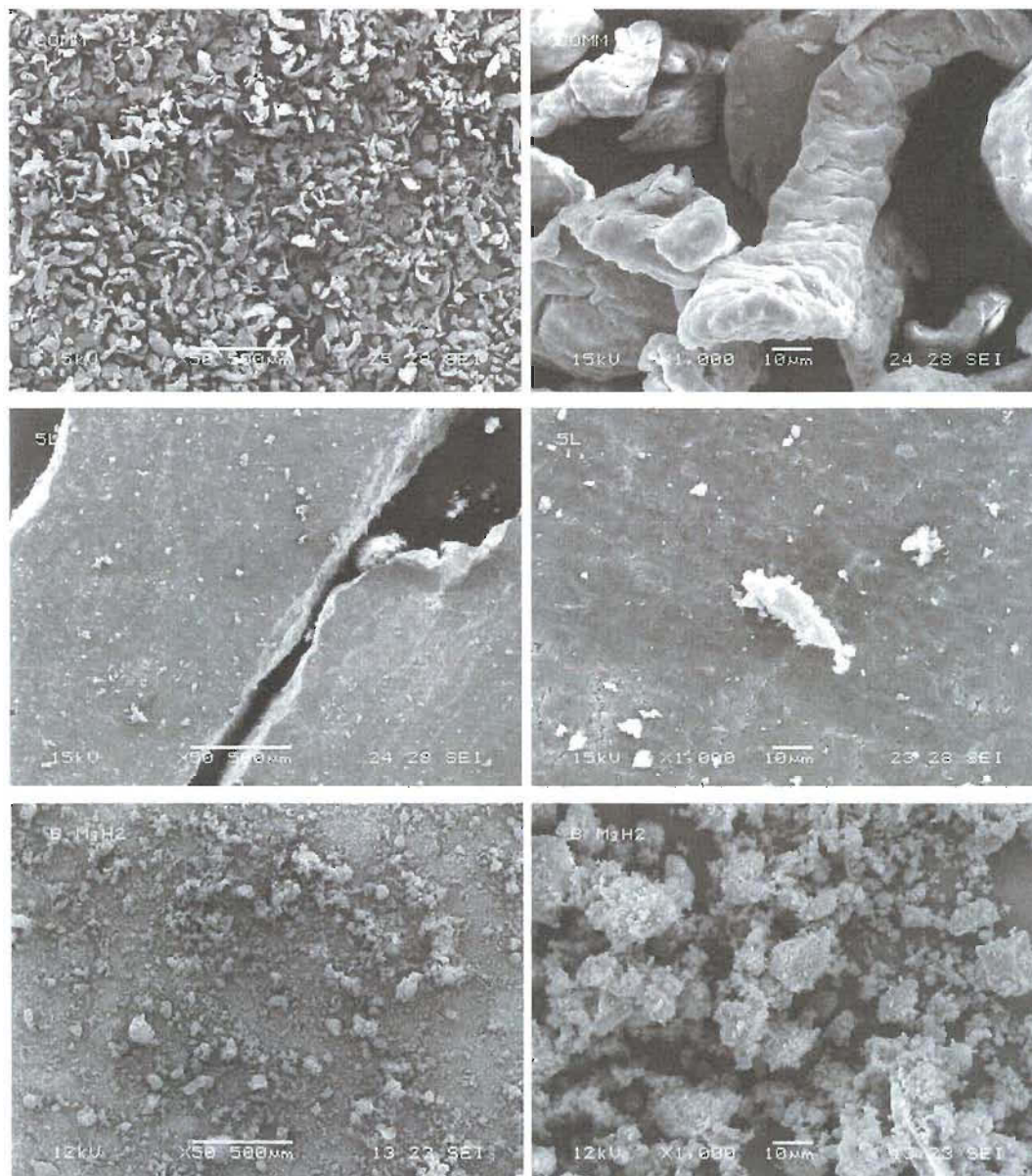


Figure 5 – Images captées par microscopie électronique. En haut, le MgH_2 tel que reçu du manufacturier, au centre, le MgH_2 laminé 5 fois et en bas, le MgH_2 broyé mécaniquement pendant 30 minutes.

La structure cristalline a ensuite été étudiée par diffraction X. La figure 6 présente les diffractogrammes des échantillons broyés et laminés ainsi que celui du MgH₂ tel que reçu.

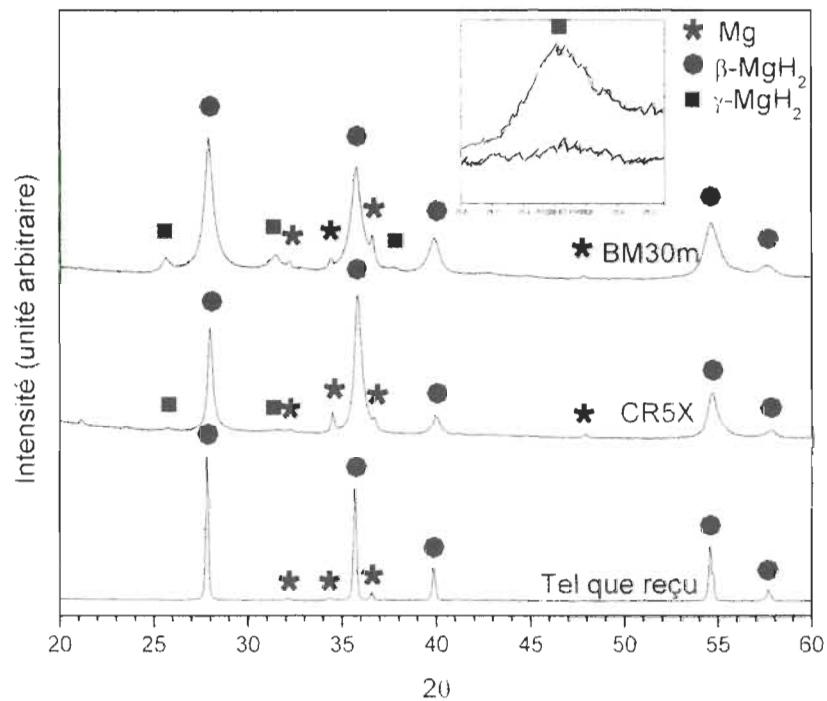


Figure 6 - Diffractogramme X présentant en haut, le MgH₂ broyé mécaniquement pendant 30 minutes (BM30m), au centre, le MgH₂ laminé 5 fois (CR5X) et en bas, le MgH₂ tel que reçu du manufacturier.

L'élargissement des pics causé par le broyage mécanique et le laminage nous indique que les échantillons ont une structure nanocristalline. Le tableau 1 présente une comparaison de la taille des cristallites des échantillons étudiés. Nous voyons que 5 laminages suffisent pour induire une microdéformation plus importante dans l'échantillon que 30 minutes de broyage mécanique. La taille des cristallites est du même ordre entre les échantillons broyés et laminés. Nous pouvons donc affirmer que 5 laminages réduisent la taille des cristallites de façon équivalente à 30 minutes de broyage mécanique.

Échantillon de MgH₂	Taille des cristallites (nm)	Microdéformation %
tel que reçu	187 (4)	0.263 (4)
BM30m	13.7 (2)	0.61 (5)
CR5X	31.3 (4)	0.84 (2)

Tableau 1 : Comparaison de la taille des cristallites et de la microdéformation dans les échantillons tels que reçus, broyé mécaniquement pendant 30 minutes (BM30m) et laminé 5 fois (CR5X).

La figure 7 présente les diffractogrammes X des échantillons laminés 25, 50 et 100 fois. Sur cette figure, il est possible de voir le pic d'oxyde de magnésium devenir plus intense en fonction du nombre de laminages. Ceci indique une augmentation de la quantité d'oxyde avec le nombre de laminages.

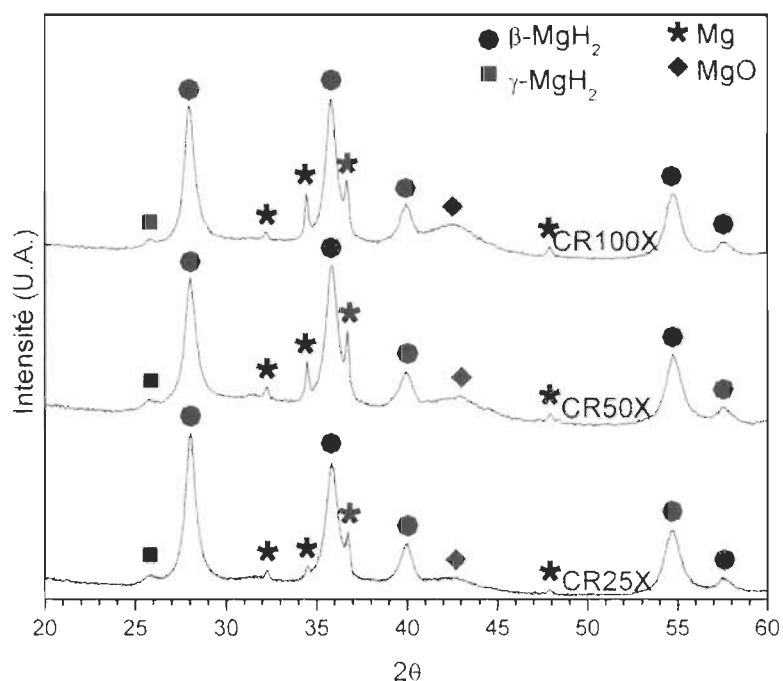


Figure 7 – Diffractogrammes X des échantillons d'hydruure de magnésium laminés 25, 50 et 100 fois.

3.2.2 Cinétiques d'absorption et désorption d'hydrogène

Le cœur de notre investigation est la mesure des cinétiques d'absorption et de désorption d'hydrogène des échantillons. Nous avons effectué les mesures d'absorptions sous une pression de 2000 kPa et une température 623 K. Pour les désorptions, la pression appliquée était de 50 kPa et la température demeurait la même, soit 623 K. C'est à ce point que nous avons observé que, en ce qui a trait aux cinétiques de sorption d'hydrogène, le nombre de laminages se comparant le mieux au broyage mécanique pendant 30 minutes est de 5 laminages. La comparaison des courbes de cinétique d'absorption est présentée sur la figure 8.

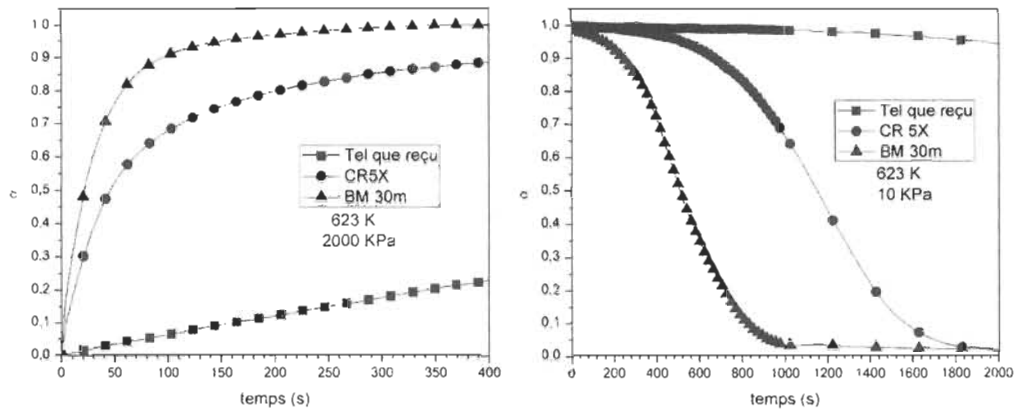


Figure 8 - Comparaison des courbes d'absorptions et de désorptions entre le MgH_2 tel que reçu, celui laminé 5 fois et celui broyé mécaniquement pendant 30 minutes.

La figure 9 présente les courbes de cinétiques d'absorption des échantillons laminés un plus grands nombre de fois. Sur ces graphiques, nous pouvons voir une diminution de capacité en fonction du nombre de laminages. La capacité à absorber l'hydrogène diminue proportionnellement avec l'augmentation de la quantité d'oxyde.

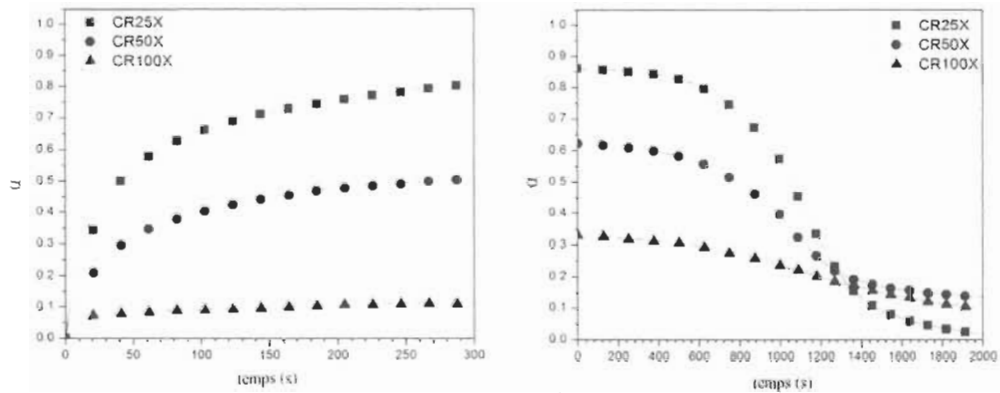


Figure 9 – Courbes d'absorption et de désorption pour le MgH_2 laminé 25, 50 et 100 fois.

3.2.3 Étapes limitatives des réactions de sorption

Une réaction d'absorption d'hydrogène est une succession de réactions : décomposition de la molécule d'hydrogène à la surface du matériau, passage de l'hydrogène atomique solution solide, diffusion de l'hydrogène, nucléation de la phase hydrure, etc⁹. La vitesse de réaction sera donc la vitesse de l'étape la plus lente, dite étape limitative. Pour trouver l'étape limitative des réactions de sorption de nos échantillons, nous avons suivi la démarche de Barkhordarian et al[21]. Dans cet article, le paramètre « α » est tracé en fonction du temps selon les équations du tableau 2. La courbe correspondant à l'étape limitative de la réaction est la courbe qui est la plus linéaire.

Nous avons calculé l'étape limitative pour un échantillon de MgH_2 laminé cinq fois. Les réactions de sorptions ont été produites à 623 K avec une pression de 2000 kPa en absorption et de 50 kPa en désorption. Ces résultats sont présentés sur la figure 10. Chaque courbe sur ce graphique est une équation du tableau 2.

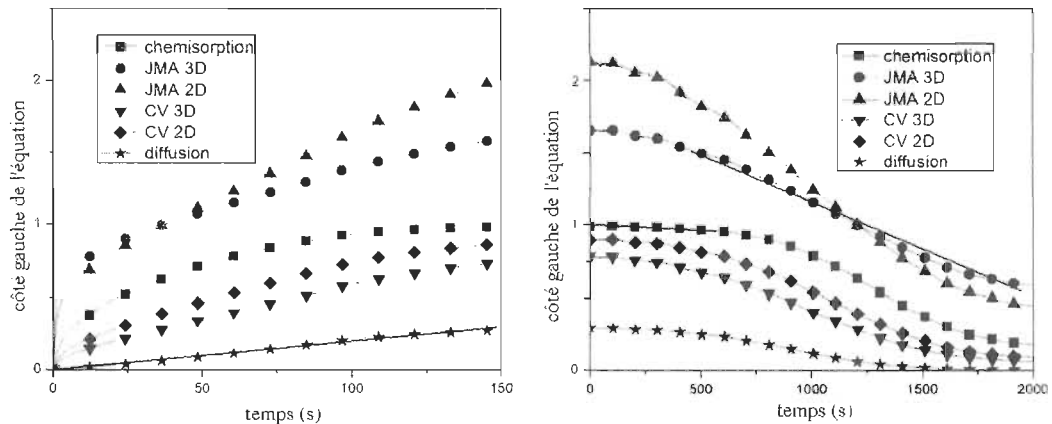


Figure 10 – Graphique des équations représentant l'étape limitative de l'absorption (à gauche) et de la désorption (à droite) d'hydrogène

Il est aisé de voir que pour l'absorption, l'étape limitative est la diffusion de la phase hydrogénée à travers l'échantillon. C'est la même étape limitative que celle trouvée par Barkhordarian et al. avec des échantillons de MgH_2 dopé avec du Nb_2O_5 et broyé mécaniquement. Pour l'absorption il semble donc que le laminage soit équivalent au broyage mécanique.

⁹ Pour la désorption, l'hydrogène emprunte le chemin inverse.

La situation est plus complexe dans le cas de la désorption. Barkhordarian et al. ont trouvé que l'étape limitative passe de la chimisorption à l'expansion bidimensionnelle de la phase déshydruré à partir de la surface de l'absorbant vers son intérieur à vitesse constante. Ils attribuent ce changement à l'action du catalyseur. Dans le cas de l'hydrure de magnésium laminé 5 fois, l'étape limitative de la réaction de désorption est plus difficile à analyser. Selon nos résultats, il semble que la situation soit similaire à celle observée par Barkhordarian et al. Nous observons une chimisorption pour les premières 500 secondes de la réaction suivie d'un grossissement bidimensionnel de la phase déshydruré à vitesse constante. Ce grossissement bidimensionnel est toutefois fait à partir de points de nucléation se formant aléatoirement à travers l'échantillon. Donc, même si les étapes sont un peu différentes on peut voir que la désorption d'un échantillon laminé a des étapes limitatives similaires à celles d'un échantillon broyé.

<u>Équation</u>	<u>Description</u>
$\alpha = kt$	Chimisorption -- dissociation de la molécule d'hydrogène en ions à la surface de l'absorbant
$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = kt$	« JMA 3D » - Grossissement tridimensionnel à vitesse constante de la phase hydrure à partir de points de nucléation se formant aléatoirement à travers l'échantillon
$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = kt$	« JMA 2D » - Grossissement bidimensionnel à vitesse constante de la phase hydrure à partir de points de nucléation se formant aléatoirement à travers l'échantillon
$1-(1-\alpha)^{1/3} = kt$	« CV 3D » - Expansion tridimensionnelle de la phase hydrure à partir de la surface de l'absorbant vers son intérieur à vitesse constante
$1-(1-\alpha)^{1/2} = kt$	« CV 2D » - Expansion bidimensionnelle de la phase hydrure à partir de la surface de l'absorbant vers son intérieur à vitesse constante
$1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3} = kt$	« Diffusion » - Expansion tridimensionnelle de la phase hydrure à partir de la surface de l'absorbant vers son intérieur à vitesse décroissante

Tableau 2 : Équations utilisées pour la détermination de l'étape limitative des réactions de sorptions ainsi qu'une brève description du phénomène associé aux équations [21]

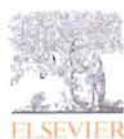
Chapitre 4

4.1 Résumé de l'article

Dans cet article, nous montrons que les méthodes de déformation plastique sévères peuvent être utilisées pour améliorer les propriétés de sorption d'hydrogène des hydrures métalliques. Nous avons comparé l'effet du laminage sur la poudre d'hydruure de magnésium acheté commercialement avec l'effet du broyage mécanique sur cette même poudre. Tout d'abord, nous démontrons que la morphologie et la structure cristalline d'un échantillon laminé cinq fois sont similaires à celles d'un échantillon broyé mécaniquement durant 30 minutes. Par la suite, nous démontrons que les cinétiques de sorption d'hydrogènes sont également similaires. Malgré le fait que le laminage soit fait dans l'air, aucune perte de capacité n'a été observée dans le cas d'un échantillon laminé cinq fois. Cependant, lorsque le laminage est effectué un plus grand nombre de fois il y a oxydation progressive et perte de capacité d'absorption d'hydrogène. Nous avons donc déterminé que le nombre optimal de laminages dans l'air qui produit une amélioration de cinétique sans perte de capacité est de cinq

Nous montrons que le laminage est une bonne façon de produire une structure nanocristalline dans l'hydruure de magnésium. Comparés au broyage mécanique, le temps et l'énergie nécessaire pour synthétiser les matériaux sont beaucoup plus faibles. Après cinq laminages seulement, les propriétés de sorptions d'hydrogène sont améliorées de façon semblable à 30 minutes de broyage mécanique.

4.2 L'article



Letter

A new approach to the processing of metal hydrides

Julien Lang, Jacques Huot^{*}

Hydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 des Forges, Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7, Canada

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 August 2010

Received in revised form

24 September 2010

Accepted 26 September 2010

Available online 27 October 2010

Keywords:

Severe plastic deformations

Metal hydrides

Synthesis

Nanocrystalline materials

ABSTRACT

In this paper we show that severe plastic deformation techniques could be used to enhance hydrogen sorption properties of metal hydrides. Commercial magnesium hydride was processed in a vertical cold rolling apparatus. After only five rolling passes hydrogen sorption kinetics at 623 K were greatly enhanced without noticeable loss of capacity. The improvement in sorption kinetics is probably due to the nanocrystalline structure and number of defects. Investigation of the powder morphology and crystal structure indicates that cold rolling is equivalent to ball milling.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Magnesium is one of the most abundant elements in the earth crust, it is inexpensive and its hydride has one of the highest hydrogen capacity of elemental hydrides. Unfortunately, the hydrogen sorption in magnesium is slow and occurs at elevated temperature. It is well established that ball milling greatly enhances the hydrogen sorption kinetics of Mg and Mg-based alloys [1]. Numerous authors have shown that high energy ball milling is a good way to improve hydrogen sorption kinetics and to add catalysts in the form of nanocomposites [2–7]. However, as this type of milling necessitates relatively high specific energy, production of nanoscale materials in industrial amount with this technique may be quite expensive in term of capital and operation costs.

Recently, severe plastic deformations (SPD) techniques such as equal angular channel pressing (ECAP), high pressure torsion (HPT), forging, and cold rolling have been investigated as means to synthesize and process alloys in order to give them enhanced hydrogen storage properties. Skripnyuk et al. used ECAP to process Mg-based alloys after which the alloys were powdered by filing with a rasp [8–10]. Processing of MgNi₂ by HPT has been studied by Kudasome et al. [11]. They found a significant reduction of crystallite size and an hydrogen sorption of 0.1 wt.% in the grain boundaries. Lima et al. also used HPT to process Mg–Fe powder mixture and showed that

hydride was produced by subjecting the mixture to HPT followed by hydrogen exposure at 623 K and 3 MPa [12].

The effect of cold rolling on hydrogen sorption properties have been studied by various authors. Ueda et al. prepared a Mg–Ni laminated composite followed by heat treatment which produced Mg₂Ni [13]. Exposure of the heat treated sample to hydrogen lead to complete hydrogenation, producing Mg₂NiH₄. Zhang et al. investigated the effect of cold rolling on the hydrogen sorption properties of Ti–22Al–27Nb alloy [14,15]. They reported that hydrogen absorption and desorption properties are improved by small deformations; however this improvement is lost upon hydrogen cycling. Also, they found no sorption enhancements for highly deformed samples. Recently, Miyamura et al. have made a systematic investigation of the effect of cold rolling on various Mg-based compounds such as Mg/Cu, Mg/Al, Mg/Pd [16–19]. Dufour and Huot investigated the Mg/Pd system and found that preparation of the composites by cold rolling resulted in alloys that had much faster first hydrogenation (activation) and better resistance to air exposure [20,21].

To our knowledge, SPD techniques for hydrogen storage application have only been used on metal. Recently, Leiva et al. have investigated the effect of SPD (HPT, CR, Forging) on MgH₂ and MgH₂–Fe mixtures [22]. They found that SPD reduces crystallite size and, similar to ball milling, could also produce the high pressure high temperature γ -MgH₂ phase. This means that for magnesium hydride SPD methods could be considered as replacement for ball milling technique.

Amongst SPD techniques, cold rolling is probably the easiest to scale up for industrial applications. In the work of Leiva et al. to

^{*} Corresponding author. Tel.: +1 819 376 5011; fax: +1 819 376 5164.
E-mail address: jacques.huot@uqtr.ca (J. Huot).

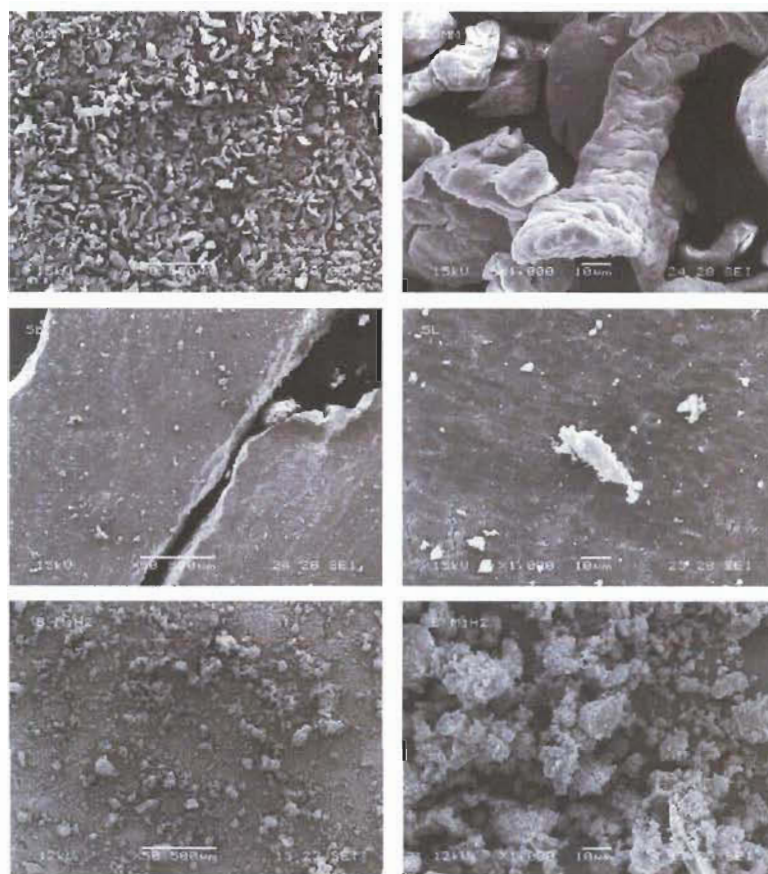


Fig. 1. Scanning electron microscope (SEM) micrographs of MgH_2 : as received on top, cold rolled in the middle and ball milled on bottom. Magnification: left column $50\times$, right column $1000\times$.

process MgH_2 by cold rolling the powder was first sealed in a SS tube and then rolled [22]. Such a set up has the advantage of not exposing the powder to the air but it reduces the deformation experienced by the powder because the SS tube will take a good part of the deformation. Also, the numbers of rolls that could be performed before rupture of the tube is limited. Moreover, this method makes the preparation lengthy, expensive, and practically impossible to scale up.

As commercial magnesium hydride is quite stable and has a slow kinetic reaction, exposure to the air does not usually lead to violent oxidation. Evidently this phenomenon depends on the exact nature of the MgH_2 : nanocrystalline MgH_2 is more reactive and may react in air at room temperature. Still, we decided to use this low reactivity of MgH_2 to air to investigate the possibility of cold rolling magnesium hydride in air.

In this paper we report the effect of cold rolling MgH_2 in air. As a mean of comparison, we also processed MgH_2 in a high energy ball mill under argon atmosphere. The effects on the morphology, crystal structure and hydrogen storage prop-

erties of cold rolling in air and ball milling in argon were investigated.

2. Experimental details

The cold-rolling apparatus used in this study was a Durston DRM 100 modified by the company to have the sample go in vertically. This set-up greatly facilitates the rolling of powders because the powder could be easily collected in a pan under the rolls. The rolling cylinders are made out of stainless steel and are 73 cm long with a diameter of 6.5 cm. They are driven by a 1.1 kW Rossi Motoriduttori DC electric motor. We processed 300 mesh MgH_2 powder (96% purity), provided by Alfa Aesar, between two #316 stainless steel plates. Cold rolling magnesium hydride agglomerates the powder into plates with thicknesses varying from 0.3 to 0.8 mm. The material is then collected in plate form and rolled again. The time for one rolling pass is one or 2 s. Therefore, for a sample rolled 5 times, the total time the powder was subjected to rolling is estimated to be 10 s.

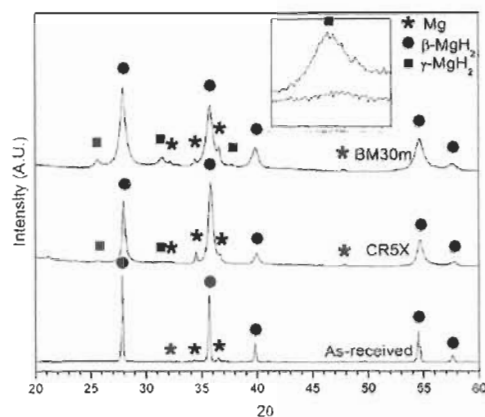


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of MgH_2 : as received (bottom), cold rolled five times (middle) and mechanically milled for 30 min (top).

Ball milled samples were processed in a SPEX high-energy mill for 30 min. As-received 300 mesh MgH_2 powder was inserted into a stainless steel crucible in an argon glove box. Stainless steel balls were added to have a ball to powder weight ratio of 10:1. After milling, the samples were stored in a glove box.

Absorption and desorption curves were made at 623 K, 2 MPa and 0.06 MPa, respectively, using a home-made PCT apparatus. The crystal structure was investigated by x-ray powder diffraction on a Bruker D8Focus apparatus with $\text{Cu-K}\alpha$ radiation. Crystallite size and microstrain were evaluated from Pawley method [23] using Topas software [24]. Electron microscopy was made with a Jeol JSM-5500 SEM. The samples were metalized with a POLARON SC 7620 sputter coater. A gold deposit of 37 nm was sputtered on the samples to improve conductivity.

3. Results and discussion

Morphology of as received, cold rolled and ball milled MgH_2 is shown in Fig. 1. As seen on these micrographs, the as received MgH_2 has a long wormlike shape. It has a width of about 10–20 μm and a length of the order of 100 μm . Cold rolling the sample for five times agglomerate the powder into plates of approximately 300 μm thick. Therefore, despite the fact that magnesium hydride is a brittle material, cold rolling is seen to be a good method for agglomeration. The morphology of ball milled samples is drastically different than the cold rolled one. Ball milling had the effect of breaking up the big particles seen in the as-received samples into much smaller sphere-like shape particles of sizes ranging from 1 to about 15 μm . Some particles are also agglomeration of smaller ones.

Crystal structure was investigated by X-ray powder diffraction. X-ray patterns of as-received, cold rolled and ball milled samples are presented in Fig. 2. In the case of the cold rolled and ball milled samples, the broad peaks indicate a nanocrystalline structure. Crystallite sizes and microstrains deduced from Pawley method are shown in Table 1. As expected, the as-received sample shows relatively big crystallite size and small strain. Ball milling reduced the crystallite size and increased the strain in the $\beta\text{-MgH}_2$ phase. As for cold rolling, it could be seen that it also reduced the crystallite size but not as much as ball milling. However, the strain induced in the cold rolled sample is higher than in the ball milled

Table 1
Crystallite size and strain for $\beta\text{-MgH}_2$ in the as received, cold rolled and ball milled states.

MgH_2 sample	Crystallite size (nm)	Strain %
As received	187 ± 4	0.283 ± 0.004
BM30m	13.7 ± 0.2	0.61 ± 0.05
CR5X	31.3 ± 0.4	0.84 ± 0.02

sample. It may be because cold rolling will act more in a 'shear' mode than ball milling. In any case, it is clear that cold rolling is as effective as ball milling to produce a nanostructure and to induce microstrain.

Another remarkable feature is the absence of magnesium oxide or hydroxide peaks in the diffraction pattern of the cold rolled sample. Therefore, even if rolling was performed in air the amount of oxides and hydroxides is smaller than the detection level of X-ray powder diffraction (a few wt.%). A common result of high energy milling is the formation of metastable states. In the present case of some $\beta\text{-MgH}_2$ was transformed to the high-temperature high-pressure $\gamma\text{-MgH}_2$ phase during ball milling. As seen in the insert of Fig. 2 the X-ray pattern of cold rolled sample also shows incipient peak belonging to the $\gamma\text{-MgH}_2$. Therefore, even if cold rolling was performed for less than 10 s compared to 30 min for ball milling, the process was energetic enough to start the conversion of some $\beta\text{-MgH}_2$ to $\gamma\text{-MgH}_2$.

The hydrogen absorption kinetics are shown in Fig. 3. For better comparison, the hydrogen content is given with respect to the theoretical maximum capacity of magnesium (7.6 wt.%). It is clear that the as-received MgH_2 has a very slow kinetic and that ball milling for 30 min drastically enhanced hydrogenation kinetic. The beneficial effect of ball milling on hydrogen sorption kinetics of magnesium hydride is a well established fact and is not surprising. The remarkable fact is that the sample rolled 5 times shows kinetics almost as fast as the sample ball milled for 30 min. It should be pointed out that the rolling was performed in air while ball milling was done under argon. Also, total rolling time was of the order of 10 s while milling was performed for 30 min.

Desorption kinetics are shown in Fig. 4. Desorption kinetic of as-received magnesium hydride is very slow. As in the case of absorption, cold rolling is almost as effective as ball milling to improve kinetics. Moreover, curves of ball milled and cold rolled samples have the same general shape. This means that the rate limiting step is probably the same for both. The main difference

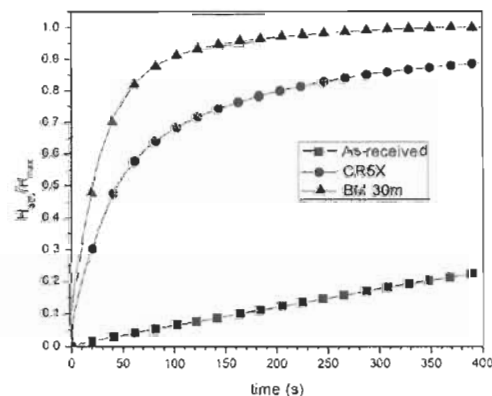


Fig. 3. Normalized kinetic absorption at 623 K and under 2 MPa hydrogen pressure of MgH_2 in as-received, cold rolled five times, and mechanically milled states.

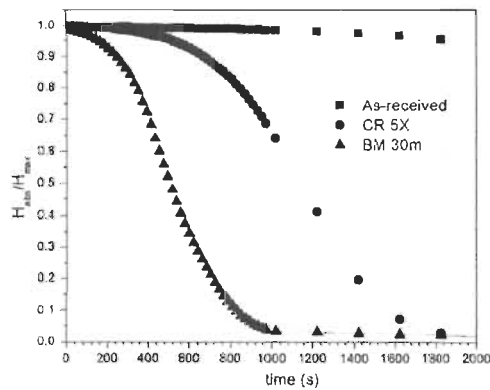


Fig. 4. Normalized kinetic desorption at 623 K and under 0.06 MPa hydrogen pressure of MgH_2 in as-received, cold rolled five times, and mechanically milled states.

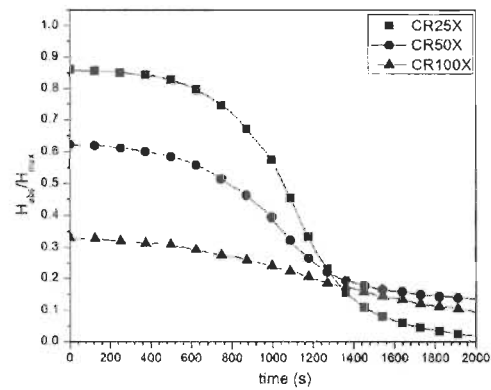


Fig. 6. Normalized desorption at 623 K and 0.1 MPa of hydrogen pressure for cold rolled MgH_2 .

between these two curves is incubation time. In the case of ball milled sample the reaction onset is about 290 s while for the cold rolled sample the incubation time is 780 s. However, once the reaction started the slopes are similar.

Therefore, we could see that cold rolling is extremely effective for improving hydrogenation kinetics of metal hydrides. Its effect on magnesium hydride is the same as ball milling with the enormous advantage of being performed in air and with a processing time reduced by two orders of magnitudes.

In the same way as for ball milled samples, the increase in hydrogen sorption kinetics shown in our cold rolled samples could be attributed to its nanocrystalline structure and formation of defects. As cold rolling seems to be more efficient than ball milling to produce nanocrystalline structure, we investigated the effect of number of rolls on the hydrogen sorption properties of magnesium hydride. Magnesium hydride powder was cold rolled in air for 25, 50, and 100 times. In Fig. 5 we present the hydrogenation kinetics of these samples. It is clear that with the numbers of rolls, the reaction kinetics get slower and the capacity decreases.

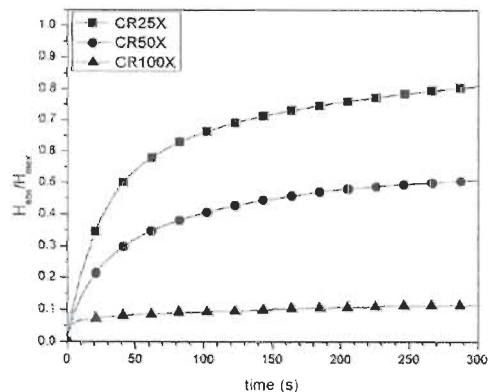


Fig. 5. Normalized absorption at 623 K and 2 MPa of hydrogen pressure for cold rolled MgH_2 .

Desorption curves are shown in Fig. 6. As for absorption, the kinetic get slower with the number of rolls. However, the incubation time (onset) decreases with number of rolls. This is an indication that the number of defect increases with number of rolls even if the total capacity is getting smaller. The reason for the drastic reduction of capacity is the presence of oxides as seen in the diffraction patterns shown in Fig. 7.

From the diffraction pattern taken after 25 rollings, we conclude that the crystal structure does not change much except that the MgO peak grows. As this peak is very broad, it indicates that the crystallite size of the oxide is very small (a few nm). The relative intensity of the oxide peaks goes up with rolling number. This confirms that the reduction of hydrogen capacity is due to the formation of oxide as expected. We saw that rolling is very efficient to increase reactivity in magnesium hydride. But, because all handling was done in air, as the reactivity increases the reaction with air will also increase thus leading to formation of oxide. This means that rolling has to be performed in an inert atmosphere when the number of rolling passes is high.

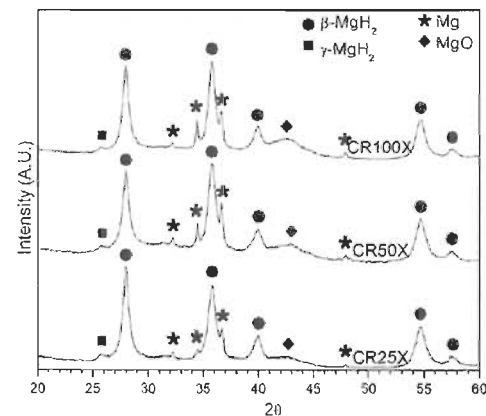


Fig. 7. XRD patterns of MgH_2 cold rolled for 25, 50 and 100 times.

4. Conclusions

In this investigation we showed that cold rolling is a good way to produce nanocrystalline structure in magnesium hydride. In term of processing time and energy spend it is much more efficient than ball milling. Moreover, it could be performed in air if the number of rolling is limited. After only 5 rolls, we measured an important enhancement of hydrogen sorption properties, comparable to ball milling for 30 min and without loss of capacity. This processing technique could easily be applied at the industrial level.

Acknowledgments

This work was funded by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada. We would like to thank Mrs. A. Lejeune for SEM analysis.

References

- [1] J. Huot, et al., *Journal of Alloys and Compounds* 293–295 (1999) 495–509.
- [2] G. Liang, et al., *Journal of Alloys and Compounds* 292 (1999) 247–252.
- [3] M. Doehring, et al., *Scripta Materialia* 58 (2007) 841–846.
- [4] A. Vaidere, et al., *Materials Science Forum* 570 (2008) 39–44.
- [5] W. Delerich, J. Klassen, R. Bormann, *Journal of Alloys and Compounds* 315 (2001) 247–242.
- [6] J.F.R.D. Castro, et al., *Journal of Alloys and Compounds* 389 (2005) 279–274.
- [7] N. Hanada, T. Ichikawa, H. Fujii, *Journal of Alloys and Compounds* 446–447 (2007) 67–71.
- [8] V. Skripnyuk, et al., *Journal of Alloys and Compounds* 439 (2007) 99–108.
- [9] V. Skripnyuk, et al., *Acta Materialia* 52 (2) (2004) 405–414.
- [10] V.M. Skripnyuk, et al., *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (15) (2009) 6320–6324.
- [11] Y. Kusadome, et al., *Scripta Materialia* 57 (8) (2007) 751–754.
- [12] G.F. Lima, et al., Severe plastic deformation of Mg–Fe powders to produce bulk hydrides – art. no. 012015, in: L. Schultz, et al. (Eds.), *Proceedings of the 13th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials*, Iop Publishing Ltd., Bristol, 2008, p. 12015.
- [13] T.T. Ueda, et al., *Journal of Alloys and Compounds* 386 (2004) 253–257.
- [14] L.T. Zhang, et al., *Acta Materialia* 49 (2001) 751–758.
- [15] L.T. Zhang, et al., *Materials Science and Engineering A* 329–331 (2002) 382–386.
- [16] K. Tanaka, et al., *Journal of Materials Science* 43 (11) (2008) 3812–3816.
- [17] N. Takeichi, et al., *Journal of Alloys and Compounds* 446–447 (2007) 543–548.
- [18] K. Sagahuma, et al., *Advanced Materials Research* 26–28 (2007) 857–860.
- [19] R. Mori, et al., *Materials Science Forum* 501–505 (2007) 1009–1012.
- [20] J. Dufour, J. Huot, *Journal of Alloys and Compounds* 439 (2007) L5–L7.
- [21] J. Dufour, J. Huot, *Journal of Alloys and Compounds* 446–447 (2007) 147–151.
- [22] D.R. Leiva, et al., *Advanced Engineering Materials* 112 (8) (2010) 786–792.
- [23] G.S. Pawley, *Journal of Applied Crystallography* 14 (1981) 357–381.
- [24] AXS, B. TOPAS V4: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data, AXS, B. Karlsruhe, Germany, 2008.

Conclusion

Lors de ce projet de maîtrise, nous avons mis en évidence l'effet des techniques de déformation plastique sévères sur les propriétés de sorption d'hydrogène par le magnésium. Nous avons comparé les effets du laminage avec ceux du broyage mécanique pendant 30 minutes. Le laminage étant un procédé beaucoup moins énergétique que le broyage mécanique, le remplacement du broyage mécanique par le laminage a le potentiel de réduire significativement les coûts liés au traitement des hydrures métalliques.

Nous avons comparé les effets sur la morphologie, la cristallographie ainsi que sur les propriétés de sorption d'hydrogène. Les images de microscopie électronique nous ont montré que le laminage compacte la poudre en plaque, contrairement au broyage mécanique qui réduit les grains de la poudre de MgH_2 en petites sphères. Les mesures de diffraction de rayons X nous indiquent que cinq laminages sont suffisants pour produire un effet similaire au broyage mécanique en ce qui a trait à la taille des cristallites et la microdéformation du matériau. Les effets sur les propriétés de sorption d'hydrogène sont aussi équivalents pour ces deux méthodes.

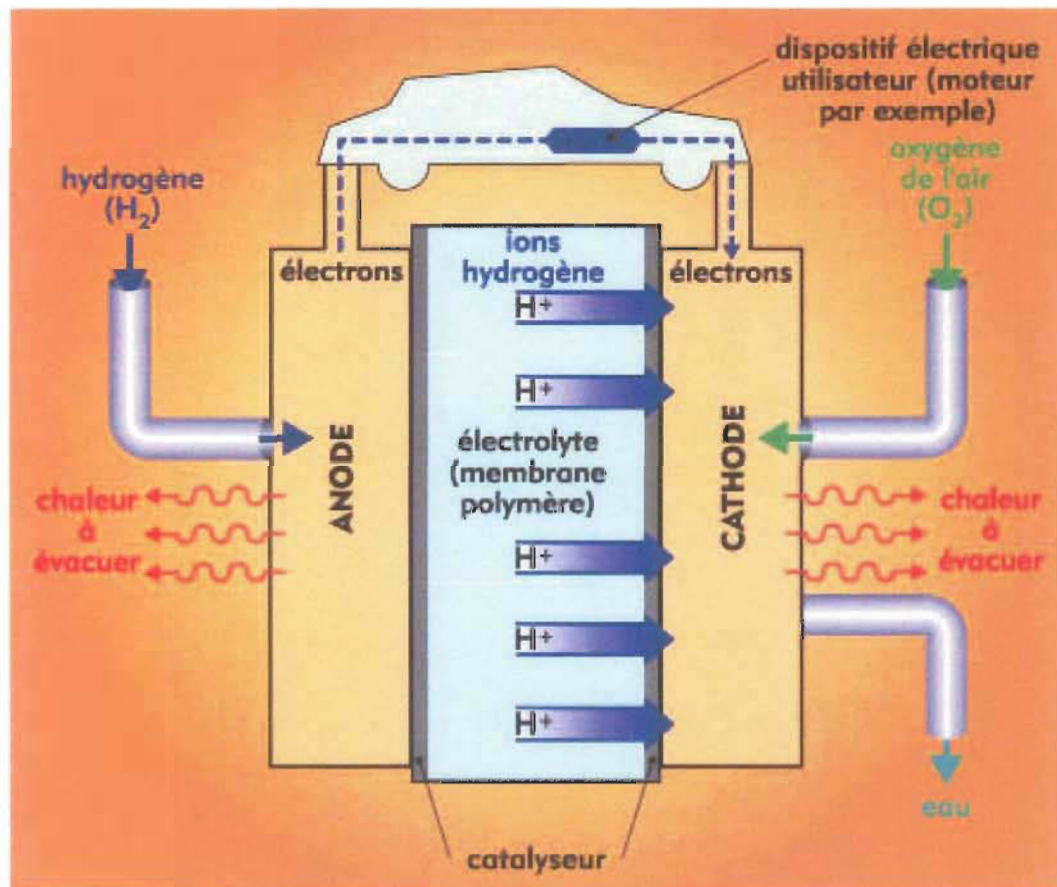
Des études sur la réaction de sorption ont aussi été produites pour les échantillons laminés. En déterminant l'étape limitative des réactions de sorption d'hydrogène, nous avons constaté que l'étape limitative de la réaction d'absorption de nos échantillons laminés est la même que celle annoncée par Barkhordarian et al. pour des échantillons préparés par broyage mécanique. De même, pour la désorption les étapes limitatives sont similaires à celles observées par Barkhordarian et al. Nous avons montré que, dû au fait que le laminage a été effectué dans l'air, plusieurs laminages réduisent la capacité d'absorption d'hydrogène des échantillons à cause de l'oxydation progressive avec le nombre de laminages. Ces résultats nous mènent à conclure que le laminage pourrait potentiellement remplacer le broyage mécanique dans la préparation des hydrures métalliques, réduisant ainsi réduire les dépenses énergétiques et les coûts reliés à leurs préparations. Cependant, le nombre de laminages doit être limité s'il s'effectue dans l'air. Si l'on veut poursuivre le laminage un grand nombre de fois, il faut que celui-ci se fasse sous atmosphère inerte afin de limiter l'oxydation.

Liste de références

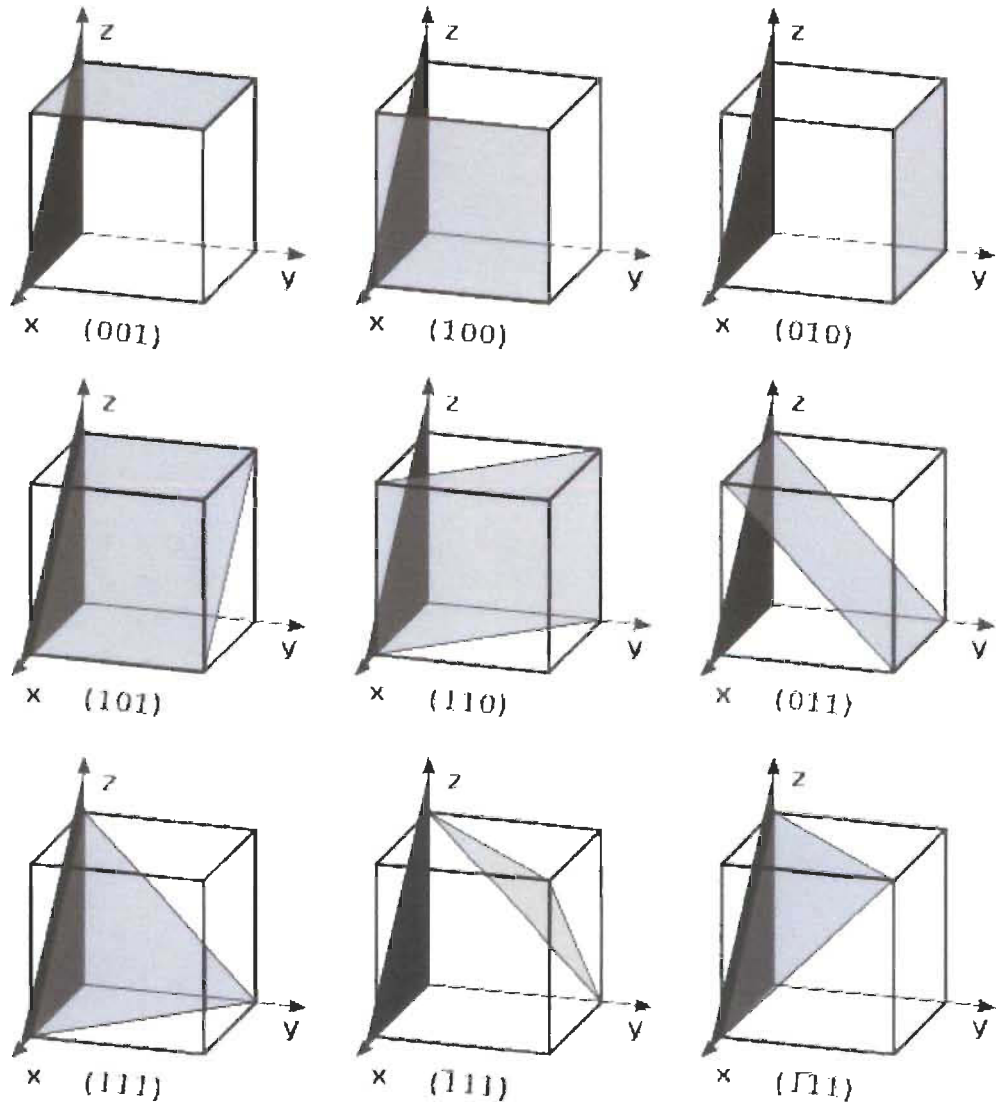
1. Committee on Alternatives and Strategies for Future Hydrogen Production and Use, U.N.R.C., US National Academy of Engineering, *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs*. National Academies Press. 2004.
2. Ono, R., et al., Minimum ignition energy of hydrogen-air mixture: Effects of humidity and spark duration. *Journal of Electrostatics*. 2007(65): p. 87-93.
3. Energy, U.S.D.o. <http://www.h2labsafety.org>. 2010: Hydrogen in laboratory environment safety information]. Available from: <http://www.h2labsafety.org>.
4. Rossini, F.D., *A Report on the International Practical Temperature Scale of 1968*. International Union of Pure and Applied Chemistry, (Commission 1.2: Thermodynamics and Thermochemistry).
5. Kushnir, P. Hydrogen As an Alternative Fuel. Available from: <http://www.almc.army.mil/aloc/issues/MayJun00/MS492.htm>.
6. Beryllium. Material Safety Data Sheet, in 10108, 45120, 12853.
7. Morgan, J. and E. Anders, Chemical composition of Earth, Venus, and Mercury. *Proceedings of the National Academy of Science* 1980. 71(12): p. 6973-6977.
8. Housecroft, C.E. and A.G. Sharpe, *Inorganic Chemistry* 3rd. Edition. 2008: Prentice Hall.
9. Chen, C.P., et al., The activation mechanism of Mg-based hydrogen storage alloys. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*. 1993. 181: p. 259-267.
10. Léon, A., et al., Hydrogenation characteristics of air-exposed magnesium films. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. 345: p. 158-166.
11. Bragg, S.L., *The Development of X-Ray Analysis*. 1975, New York: Dover Publications Inc. 270.
12. Warren, B.E., *X-Ray Diffraction*. 1969: Dover. 381.
13. Pawley, G.S., Unit-Cell Refinement From Powder Diffraction Scans. *Journal of Applied Crystallography*. 1981. 14: p. 357-361.
14. Patterson, A.L., The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review*, 1939. 56: p. 978-982.
15. Williamson, G.K. and W.H. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*. 1953. 1: p. 22-31.
16. Goldstein, G.I., et al., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* 1981, New York: Plenum Press.
17. Dufour, J. and J. Huot, Rapid activation, enhanced hydrogen sorption kinetics and air resistance in laminated Mg-Pd_{2.5at.%} *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. 439: p. L5-L7.
18. Dufour, J. and J. Huot, Study of Mg₆Pd alloy synthesized by cold rolling. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. 446-447: p. 147-151.
19. Huot, J., *Handbook of Hydrogen Storage*, ed. M. Hirscher. 2010: Wilcy-VCH.
20. Atkins, P. and J.D. Paula, *Physical Chemistry* 8th edition. 2006: W.H. Freeman and Company.
21. Barkhordarian, G., T. Klassen, and R. Bormann, Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different Nb₂O₅ contents. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. 407: p. 249-255.
22. <http://www.consoglobe.com/marques-auto-environnement-2498-cg>.

Appendices

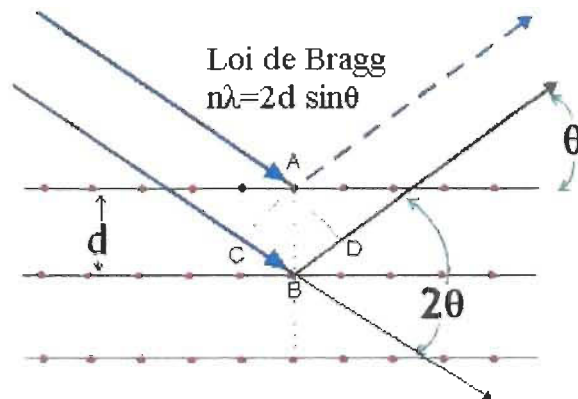
Appendice A : Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible[22]



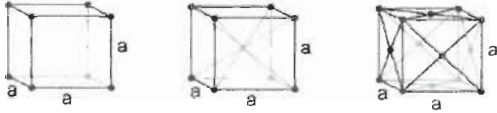
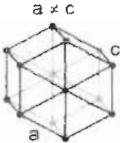
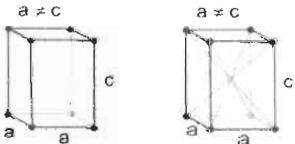
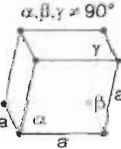
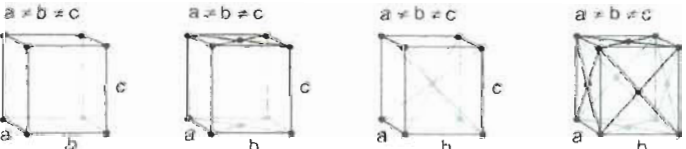
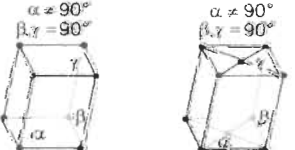
Appendice B : Indices de Miller pour une structure cubique



Appendice C : La loi de Bragg



Appendice D : Les 14 réseaux de Bravais

<p>Cubique</p> <p>Volume = a^3</p>	
<p>Hexagonal</p> <p>Volume = $\frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 c$</p>	<p>$a \neq c$</p> 
<p>Tetragonal</p> <p>Volume = $a^2 c$</p>	<p>$a \neq c$</p> 
<p>Rhombohedral</p> <p>Volume = $a^3 \sqrt{1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha}$</p>	<p>$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$</p> 
<p>Orthorhombique</p> <p>Volume = abc</p>	<p>$a \neq b \neq c$</p> 
<p>Monoclinique</p> <p>Volume = $abc \sin \alpha$</p>	<p>$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$</p> 
<p>Triclinique</p> <p>Volume = $abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$</p>	<p>$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$</p> 